

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-185529

(P2001-185529A)

(43)公開日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(51)Int.Cl.  
H 01 L 21/306  
21/304

識別記号  
6 4 2

F I  
H 01 L 21/304  
21/306

テマコード(参考)  
6 4 2 E  
M

審査請求 有 請求項の数1 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願2000-334565(P2000-334565)  
(22)出願日 平成12年11月1日 (2000.11.1)  
(31)優先権主張番号 19953152.8  
(32)優先日 平成11年11月4日 (1999.11.4)  
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 599119503  
ワッカー ジルトロニック ゲゼルシャフト フュア ハルブライターマテリアーリエン アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ヨハネス-ヘス-シュトラーセ 24  
(72)発明者 ギュンター シュヴァーブ ドイツ連邦共和国 エンマーティング リンデンヴェーク 2アー  
(74)代理人 100061815  
弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体ウェハの湿式化学的表面処理法

(57)【要約】

【課題】 半導体ウェハの湿式化学的表面処理法  
【解決手段】 機械的表面処理の後に、殊には研磨装置での機械的表面処理の後に、半導体ウェハの表面上に様々な薬剤を作用させる一連の処理工程を用いて半導体ウェハを湿式化学的に表面処理する際に、半導体ウェハを：a) 酸の中に置き、b) アルカリ性洗浄溶液中で超音波を負荷し、c) 純水ですすぎ、d) アルカリ性エッティング処理し、e) 純水ですすぎ、f) アルカリ性洗浄溶液中で場合により超音波で処理し、g) 親水処理し、h) 酸性エッティング処理し、i) 純水ですすぎ、かつj) 最後に乾燥させ、かつ親水処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 機械的表面処理の後に、殊には研磨装置での機械的表面処理の後に、半導体ウェハの表面上に様々な薬剤を作用させる一連の処理工程を用いて半導体ウェハを湿式化学的に表面処理する方法において、半導体ウェハを：

- a) 酸の中に置き、
- b) アルカリ性洗浄溶液中で超音波を負荷し、
- c) 純水ですすぎ、
- d) アルカリ性エッティング処理し、
- e) 純水ですすぎ、
- f) アルカリ性洗浄溶液中で場合により超音波で処理し、
- g) 親水処理し、
- h) 酸性エッティング処理し、
- i) 純水ですすぎ、かつ
- j) 最後に乾燥させ、かつ親水処理する

一連の処理工程a～jを特徴とする、半導体ウェハの湿式化学的表面処理法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的表面処理の後に、殊には研磨装置での機械的表面処理の後に、半導体ウェハの表面上に様々な薬剤を作用させる一連の処理工程を用いて半導体ウェハを湿式化学的に表面処理する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子構造素子の製造でますます高じている小型化は、通常はウェハの形で使用される半導体材料、ことにはシリコンの表面品質にますます高い要求をもたらしている。このことは、表面の立体的品質だけではなく、その純度、化学的性質、粒子及び汚れが存在しないことにも関している。

【0003】再現的にこのパラメーターに影響を与え、かつ節約することができるよう、殊に湿式化学的表面処理法及びそのための装置が開発された。これらの方法及び装置は殊には機械的表面処理、例えば研磨に統いて適用される。従来技術によるこれらの方法は、様々な水性、酸性又はアルカリ性及び／又はガス負荷された薬剤を表面に作用させる一連の処理工程を特徴とする。従来技術としてここでは代わって、U.S. 5,714,203、U.S. 5,451,267及びW.Kern及びD.A.PuotinenがRCA Reviews 31, 187(1970)中で述べている、連続する洗浄一、すすぎ一、親水処理一及び疎水処理工程からなる一連の湿式化学的処理工程を挙げることができる。

【0004】前記の湿式化学的洗浄一及びエッティング方法の欠点は、機械的表面処理の後に、殊に研磨装置での機械的表面処理の後に著しく汚れた半導体ウェハは加工処理することができないことがある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、機械的表面処理の後の、殊に研磨装置での機械的表面処理の後の半導体ウェハを処理する、殊に洗浄するために好適な、自体公知の湿式化学的表面処理法、例えば好適な洗浄一及びエッティング法の組み合わせにあった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この課題は、機械的表面処理の後に、殊には研磨装置での機械的表面処理の後に、半導体ウェハの表面上に様々な薬剤を作用させる一連の処理工程を用いて半導体ウェハを湿式化学的に表面処理する方法により解決され、その際、この方法は半導体ウェハを：

- a) 酸の中に置き、
- b) アルカリ性洗浄溶液中で超音波を負荷し、
- c) 純水ですすぎ、
- d) アルカリ性エッティング処理し、
- e) 純水ですすぎ、
- f) アルカリ性洗浄溶液中で場合により超音波で処理し、
- g) 親水処理し、
- h) 酸性エッティング処理し、
- i) 純水ですすぎ、かつ
- j) 最後に乾燥させ、かつ親水処理する

一連の処理工程a～jを特徴とする。

【0007】本発明の方法は実質的に、有利には研磨スラリーの中和及び除去のための湿式化学的表面洗浄、有利には機械的に与えられた損傷の除去及び表面光沢のための酸性エッティング処理及び金属除去並びに洗浄及びエッティングされた表面の最終的な乾燥及び親水処理を含む。

【0008】機械的表面処理の後に、ことに研磨装置での機械的表面処理の後に半導体ウェハを有利には1～2時間、酸の中に置く。無機酸又は有機酸、例えば塩酸、ギ酸、酢酸又はクエン酸が有利である。酸中に置くことは、まだ表面に付着している研磨スラリーを中和し、かついわゆる研磨スクエア(Laepkaro)の形での腐食を回避するために必要である。低い濃度でも中和に十分であり、有利には0.01～0.5質量%及び特に有利には0.1～0.5質量%の濃度で処理する。

【0009】引き続き、半導体ウェハを有利には1～2.5質量%及び特に有利には5～1.5質量%の濃度を有するアルカリ性洗浄溶液中で洗浄し、かつ場合によりこれに超音波を負荷する。水性洗浄溶液中のアルカリ性洗浄剤は洗浄すべき粒子を取り巻き、かつそれにより、超音波による粒子の溶解を支持する。超音波作用が無いと、洗浄作用は低くなるが、このことは、ウェハの洗浄のために、より長い処理時間もしくはより多くの処理浴が必要であることを意味している。洗浄剤のアルカリ性はサブミクロン範囲でのシリコン表面の僅かな腐食をケアし、かつこれにより、洗浄効果を支える。アルカリ性洗

浄剤は有利には温度20~80℃を有する。この温度範囲は表面のアルカリ性腐食を支えるが、超音波作用を妨害する気泡形成は生じない。

【0010】この湿式化学的表面処理の後に、半導体を脱イオン水ですすぐ。アルカリ性洗浄溶液をその場合完全に、ウェハから洗い流して、媒体拡散(Medienverschleppung)による後続の処理工程への悪影響を回避する。

【0011】引き続き、半導体ウェハをアルカリ性エッチング処理する。エッチング除去を洗浄の支持のために行う。先行する洗浄工程にも関わらず、未だ固く表面に、又は研磨により生じた微小なヒビの帯域にとどまっている粒子を、エッチング攻撃及び半導体ウェハの最表面のシリコン層の分離により除去する。アルカリ性エッチング処理は有利には、アルカリ溶液、例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム溶液中で行う。アルカリ性エッチングの場合のエッチング攻撃は芳香依存性である(異方性エッチング)。アルカリ性エッチングは更に、濃度及び温度依存性である。エッチング媒体として水酸化カリウム溶液を使用する場合、エッチング速度はH<sub>2</sub>O濃度の4乗に比例する。エッチング速度最大は、約20質量%のKOHである。エッチングの後に、光沢、粗さ、マイクロ範囲での表面構造に関してシリコンウェハ上に均一な表面が生じるように、有利な、かつ特に有利な濃度範囲及び温度範囲を調節する。アルカリ液の濃度は有利には40~60%、かつ特に有利には45~55%である。アルカリ液の温度は有利には90~130℃、かつ特に有利には110~125℃である。

【0012】有利な温度範囲では、化学的反応は均一に、かつ良好に制御可能に進行して、表面特性、例えば光沢、粗さ及びマイクロ範囲での表面構造に関してシリコンウェハに不均一性は生じず、かつウェハ上に汚れとして見ることはできない。より低い温度では、マイクロ範囲での表面構造が変化する。より高い温度では、エッチング溶液は沸騰し始めるので、均一なエッチングの障害となる。

【0013】アルカリ性エッチング処理の後に、半導体ウェハを脱イオン水で、有利には室温ですすいで、付着しているOH<sup>-</sup>一膜を洗い流す。

【0014】遊離はされたが、しかし未だウェハ表面に

付着している粒子を除去するために、半導体ウェハをアルカリ性洗浄溶液中で場合により超音波で処理する。アルカリ性洗浄溶液は1~25%、特に有利に5~15%の濃度を有する。アルカリ性洗浄剤は温度20~80℃を有する。この湿式化学的表面処理の後に、半導体ウェハを再び、脱イオン水ですすぐ。

【0015】引き続き、半導体ウェハを親水処理する。有利にはこれを、U.S. 5,714,203に記載の方法で行う。親水処理は、後続の酸性エッチング処理で均一なエッチング開始を保障する。それというのも、疎水性ウェハは雰囲気中に存在するガスと反応するであろうためである。

【0016】疎水処理された半導体ウェハを次いで、主にHF、HNO<sub>3</sub>及び、混合物中に溶解する不活性ガスを含有する水性エッチング混合物中で酸性エッチング処理する。有利にはこれを、U.S. 5,451,267に記載されているような方法及びこの方法を実施するための装置により行う。この湿式化学的表面処理の後に、殊にはエッチング反応を停止させるために、脱イオン水を用いて半導体ウェハから付着している酸を除去する。

【0017】有利には、半導体ウェハを綴めて乾燥させ、かつ親水処理する。有利には、これをHF及びO<sub>3</sub>を用いて、U.S. 5,714,203に記載されているような方法で行う。しかし、半導体ウェハを乾燥させ、かつ親水処理するための他の方法も好適である。

【0018】

【実施例】次の例では、本発明の方法及び、様々な薬剤を半導体ウェハ表面に作用させる本発明の一連の処理工程の実施可能性を記載する。

【0019】例では、視覚的に認められる汚れに関する品質の改善が示された。評価及び検査をネオン光及びヘイズ光の下で行った。汚れの種類の区分をその原因により行った。処理汚れはウェハの不均一性から生じ、これは、特に手作業でのディスク処理及び乾燥により生じる。表面均一性は、機械的表面処理の後の、殊には表面研磨の後の不十分な洗浄により生じる。

【0020】

【表1】

汚れの原因	ウェハ枚数 (%)	従来技術による方法 故障 (%)	請求項1による 方法 故障 (%)
処理汚れ :	100	2	0,1
表面不均一性 :	100	3	0,3

表面金属 at/cm <sup>2</sup> (VPD/TXRF)	従来技術による方法	請求項1による方法
Fe	1 E10	< 5 E08
Cu	3 E09	< 5 E08
Ni	1E10	< 5 E08
Cr	< 5 E08	< 5 E08
Zn	8E09	< 5 E08
Al (VPD/ICP-MS)	7E10	5 E09
Na (VPD/ICP-MS)	5E10	< 2.5 E09

## フロントページの続き

(72)発明者 カールハインツ ラングスドルフ  
シンガポール国 シンガポール ザ マケ  
ナ マイヤー ロード ナンバー 27-04

125

(72)発明者 マクシミリアン シュタードラー  
ドイツ連邦共和国 ハイミング パッペル  
ヴェーク 2ア-

(72)発明者 エーデルトラウト ピッヒエルマイア  
ドイツ連邦共和国 フアルケンベルク ヴ  
aignベルクシュトラーセ 6